

P/ENT COOPERATION TREA

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

| | |
|--|---|
| Date of mailing (day/month/year) 13 June 2001 (13.06.01) | Applicant's or agent's file reference LEA33907-WO |
| International application No. PCT/EP00/08123 | Priority date (day/month/year) 01 September 1999 (01.09.99) |
| International filing date (day/month/year) 21 August 2000 (21.08.00) | |
| Applicant SUN, Liqing-Lee et al | |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 05 March 2001 (05.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

| | |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Authorized officer Charlotte ENGER Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |
|--|---|

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF DEFECTS IN DEMAND

(PCT Rule 60.1(d))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Mr Bart de Haas
European Patent Office
Erhardtstrasse 27
D-80331 Munich
ALLEMAGNE

in its capacity as International Preliminary Examining Authority

Date of mailing

(day/month/year) 13 June 2001 (13.06.01)

International application No.

PCT/EP00/08123

International filing date

(day/month/year) 21 August 2000 (21.08.00)

Applicant

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al

The International Bureau hereby notifies the International Preliminary Examining Authority that it has found that the demand is defective for the reasons indicated below:

1. ☐ It does not contain the election of at least one Contracting State bound by Chapter II (Rule 53.2(a)(iv) and 53.7).
2. ☐ It does not permit the identification of the international application to which it relates (Rule 60.1(b)).
3. ☐ It does not contain the required petition (Rules 53.2(a)(i) and 53.3).
4. ☐ It does not contain the required indications concerning the agent as specified in the Annex (Rules 53.2(a)(ii) and 53.5).
5. ☐ It does not contain the required indications concerning the international application as specified in the Annex (Rules 53.2(a)(iii) and 53.6).
6. ☐ It is not submitted in the required language which is _____ (Rule 55.1).
7. ☐ It is not made on the printed form (Rule 53.1(a)).
8. ☐ It is presented as a computer print-out the particulars of which do not comply with the Administrative Instructions (Rule 53.1(a)).
9. ☒ It does not contain the required indications concerning the applicant as specified in the Annex (Rules 53.2(a)(ii) and 53.4).
10. ☐ It does not contain the required signature as specified in the Annex (Rules 53.2(b) and 53.8).

Other observations, if necessary:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorised officer

Charlotte ENGER

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

NOTIFICATION OF DEFECTS IN DEMAND

International application No.

PCT/EP00/08123

Continuation of item 4: As to indications concerning the agent (Rule 4.4), the demand:

- a. ☐ does not properly indicate the agent's name (specify):
- b. ☐ does not indicate the agent's address.
- c. ☐ does not properly indicate the agent's address (specify):

Continuation of item 5: As to indications concerning the international application, the demand does not indicate:

- a. ☐ the international filing date.
- b. ☐ the international application number.
- c. ☐ the name of the receiving Office, where the international application number was not known to the applicant at the time the demand was filed.
- d. ☐ the title of the invention.

Continuation of item 9: As to indications concerning the applicant (Rules 4.4 and 4.5), the demand:

- a. ☐ does not indicate all the applicants for the elected States.
- b. ☐ does not properly indicate the applicant's name (specify):
- c. ☐ does not indicate the applicant's address.
- d. ☐ does not properly indicate the applicant's address (specify):

- e. ☒ applicant Sun: 401-DE
- f. ☐ does not indicate the applicant's residence. 101-CN
pls. clarify

Continuation of item 10: As to requirements concerning signature (Rules 4.15 and 90.4), the demand:

- a. ☐ is not signed.
- b. ☐ is not signed by all the applicants for the elected States.
- c. ☐ is not accompanied by the statement referred to in the check list in Box No. VI of the demand explaining the lack of the signature of an applicant for the election of the United States of America.
- d. ☐ is signed by what appears to be an agent/common representative but
 - ☐ the demand is not accompanied by a power of attorney appointing him.
 - ☐ the power of attorney accompanying the demand is not signed by all the applicants for the elected States.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

7

| | | |
|--|---|--|
| Applicant's or agent's file reference LeA33907-WO KM | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/EP00/08123 | International filing date (day/month/year) 21 August 2000 (21.08.00) | Priority date (day/month/year) 01 September 1999 (01.09.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 55/02 | | |
| Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT | | |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

| | |
|--|---|
| Date of submission of the demand 05 March 2001 (05.03.01) | Date of completion of this report 17 September 2001 (17.09.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-22, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages 1-16, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/08123

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|----------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 2-12 | YES |
| | Claims | 1, 13-16 | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | | YES |
| | Claims | 2-12 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-16 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

D1: EP-A-0 051 336

Document D1, which is considered to be the closest prior art, describes all the features of Claim 1. Claim 1 therefore fails to meet the requirement of novelty (PCT Article 33(2)).

The subject matter of Claims 13-16 is also known from D1.

None of the remaining claims (Claims 2-12) contain any features that meet the PCT requirements in respect of novelty and inventive step when combined with the features of any of the back-referenced claims.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/08123

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite document D1 or indicate the relevant prior art disclosed therein.

177-124



1

10/069862

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

REC'D 19 SEP 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T 16

| | | |
|---|--|--|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 907-WO KM | WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416) | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08123 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/08/2000 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 01/09/1999 |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08L55/02 | | |
| Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al. | | |

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

| | |
|--|--|
| Datum der Einreichung des Antrags 05/03/2001 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 17.09.2001 |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: <div style="display: flex; align-items: center;"> <div> Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 </div> </div> | Bevollmächtigter Bediensteter Iraegui Retolaza, E Tel. Nr. +49 89 2399 8490 |



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-22 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-16 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

| | | |
|-------------|-----------------|----------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche | 2-12 |
| | Nein: Ansprüche | 1, 13-16 |

| | | |
|------------------------------|-----------------|------|
| Erfinderische Tätigkeit (ET) | Ja: Ansprüche | |
| | Nein: Ansprüche | 2-12 |

| | | |
|--------------------------------|-----------------|------|
| Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) | Ja: Ansprüche | 1-16 |
| | Nein: Ansprüche | |

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

(1) EP-A-0,051,336

Dokument (1), welches als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, enthält alle Merkmale des Anspruchs 1. Anspruch 1 erfüllt deshalb nicht das Erfordernis der Neuheit gemäß Artikel 33(2) PCT.

Der Gegenstand den Ansprüche 13 bis 16 ist auch aus Dokument (1) bekannt.

Die restlichen Ansprüche 2 bis 12 enthalten keine Merkmale, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit bzw. erfinderische Tätigkeit erfüllen.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in dem Dokument (1) offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.



PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

| | | |
|---|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LEA33907-WO | WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5 | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 08123 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/08/2000 | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01/09/1999 |
| Anmelder BAYER AKTIENGESellschaft et al. | | |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L55/02 C08F4/40 C08F279/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | EP 0 051 336 A (STAMICARBON) 12. Mai 1982 (1982-05-12) Seite 4, Zeile 28 -Seite 5, Zeile 13 --- | 1,2,4-16 |
| A | US 5 700 852 A (IWANAGA SHIN-ICHIRO ET AL) 23. Dezember 1997 (1997-12-23) Spalte 6, Zeile 43 - Zeile 50 --- | 1-16 |
| A | US 3 542 905 A (NISHIOKA AKINORI ET AL) 24. November 1970 (1970-11-24) Ansprüche --- | 1-16 |
| A | GB 1 255 797 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO, LTD.) 1. Dezember 1971 (1971-12-01) Ansprüche --- | 1-16 |
| | --- | |
| | -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A,P | WO 00 04067 A (BAYER AG ;EICHENAUER HERBERT (DE)) 27. Januar 2000 (2000-01-27) das ganze Dokument ----- | 1-16 |



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



not. J

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/16230 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 55/02,
C08F 4/40, 279/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08123

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. August 2000 (21.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 41 491.2 1. September 1999 (01.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SUN, Liqing-Lee
[CN/DE]; Angerbenden 60, 40489 Düsseldorf (DE).
EICHENAUER, Herbert [DE/DE]; Gustav-Heine-
mann-Str. 3, 41539 Dormagen (DE). ALBERTS,
Heinrich [DE/DE]; Schulstr. 1 a, 51519 Odenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/16230 A1

(54) Title: THERMOPLASTIC MOLDING MATERIALS BASED ON PARTICULAR GRAFT RUBBER CONSTITUENTS

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF BASIS BESTIMMTER PFROPFKAUTSCHUKKOMPO-
NENTEN

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic molding materials of the ABS type or of the ABS blend type. The inventive thermoplastic molding materials contain improved graft rubber constituents which can be obtained by carrying out emulsion polymerization while using special initiator systems and adhering to defined reaction conditions.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ bzw. vom ABS-Blend-Typ, enthaltend verbesserte Pfropfkautschukkomponenten, die durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung spezieller Initiatorsysteme und Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erhalten werden.

1. 17 33 807

Thermoplastische Formmassen auf Basis bestimmter
Pfropfkautschukkomponenten

5 Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ bzw. vom ABS-Blend-Typ, enthaltend verbesserte Pfropfkautschukkomponenten, die durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung spezieller Initiatorsysteme und Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erhalten werden.

10 Formmassen vom ABS-Typ sind Zweiphasenkunststoffe aus

I) einem thermoplastischen Copolymerisat insbesondere aus Styrol und Acrylnitril, in dem das Styrol ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol oder Methylmethacrylat ersetzt werden kann; dieses Copolymerisat, auch als SAN-
15 Harz oder Matrix-Harz bezeichnet, bildet die äußere Phase;

II) mindestens einem Pfropfpolymerisat, welches hergestellt worden ist durch Pfropfreaktion eines oder mehrerer der unter I genannten Monomeren auf Butadien - Homo - oder -Copolymerisat ("Pfropfgrundlage"). Dieses Pfropfpolymerisat ("Elastomerphase" oder "Pfropfkautschuk") bildet die disperse
20 Phase im Matrixharz.

Zusätzlich können diese Kunststoffmischungen noch andere Polymerkomponenten wie z.B. aromatische Polycarbonatharze, Polyestercarbonatharze, Polyesterharze oder
25 Polyamidharze enthalten, wodurch sogenannte ABS-Blend-Systeme erhalten werden.

Sowohl für ABS-Formmassen als auch für ABS-Blend-Systeme haben sich unter Verwendung von Redox-Initiatorsystemen hergestellte Pfropfkautschuke als Schlagzähmodifikatoren besonders bewährt (siehe z.B. EP 482 451 und dort zitierte Literatur), wobei in der Regel gute Zähigkeiten erzielt werden. Nachteilig ist, daß Ober-
30

flächenglanz, Reißdehnung und thermoplastische Fließfähigkeit oft nicht ausreichend sind bzw. starken Schwankungen unterliegen.

5 Außerdem neigen durch Redox-Initiierung hergestellte Pfropfkautschuke zu einem erhöhten Gehalt an nicht umgesetzten Monomeren, welcher zwar durch Zusatz von Metallionen (z.B. Fe-Ionen) im Reaktionsgemisch vermindert werden kann, dies jedoch zu Einbußen bei anderen Eigenschaften (z.B. Thermostabilität, Farbe des Polymeren) führt.

10 Es besteht daher Bedarf an Pfropfkautschuken, die diese Nachteile nicht aufweisen sowie an einem Verfahren, nach dem sich ABS- und ABS-Blend-Formmassen ohne die genannten Nachteile herstellen lassen.

15 Es wurde nun gefunden, daß Formmassen mit sehr gutem Oberflächenglanz, hoher Reißdehnung und guter thermoplastischer Verarbeitbarkeit ohne negative Beeinflussung der übrigen Eigenschaften erhalten werden, wenn die Herstellung des eingesetzten Pfropfkautschuks unter Verwendung spezieller Kombinationen von Initiatorsystemen und Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erfolgt.

20 Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ bzw. vom ABS-Blend-Typ, enthaltend

25 A) mindestens ein durch radikalische Emulsionspolymerisation von harzbildenden Vinylmonomeren, vorzugsweise von Verbindungen der unten beschriebenen Formeln (I) und (II), besonders bevorzugt von Styrol und/oder Acrylnitril, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart von in Latexform vorliegendem Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur $\leq 0^\circ\text{C}$ unter Verwendung einer Initiatorkombination aus
30 einer Persulfatverbindung und einem Redoxinitiatorsystem erhaltenes elastisch-thermoplastisches Pfropfpolymerisat und

5 B) mindestens ein Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol oder Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann und gegebenenfalls

C) mindestens ein Harz ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester carbonate, Polyester und Polyamide,

10 dadurch gekennzeichnet, daß zu Beginn der Pfropfpolymerisationsreaktion die Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-% (jeweils bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Redoxinitiator-Zugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt wird, nach einem Monomerenzusatz von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 40
15 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 7,5 bis 25 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) die Redoxinitiator-Komponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.-% (jeweils bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Redoxinitiator-Zugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt werden.

20

Als Kautschuke zur Herstellung der erfindungsgemäßen elastisch-thermoplastischen Pfropfpolymerisate eignen sich im Prinzip alle in Emulsionsform vorliegenden kautschukartigen Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C.

25

Verwendet werden können z.B.

- Dienkautschuke, d.h. Homopolymerisate von konjugierten Dienen mit 4 bis 8 C-Atomen wie Butadien, Isopren, Chloropren oder deren Copolymerisate mit bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt bis zu 30 Gew.-% eines Vinylmonomeren, z.B.
30 Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Halogenstyrole, C₁-C₄-

Alkylstyrole, C₁-C₈-Alkylacrylate, C₁-C₈-Alkylmethacrylate, Alkylenglykoldiacrylate, Alkylenglykoldimethacrylate, Divinylbenzol;

- 5 - Acrylatkautschuke, d.h. Homo- und Copolymerisate von C₁-C₁₀-Alkylacrylaten, z.B. Homopolymerisate von Ethylacrylat, Butylacrylat oder Copolymerisate mit bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% Mono-Vinylmonomeren, z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylbutylether, Acrylsäure(ester), Methacrylsäure(ester), Vinylsulfonsäure. Bevorzugt werden solche Acrylatkautschukhomo- bzw. -copolymerisate eingesetzt, die 0,01 bis 8 Gew.-% Di-
- 10 vinyl- oder Polyvinylverbindungen und/oder N-Methylolacrylamid bzw. N-Methylolmethacrylamid oder sonstige Verbindungen enthalten, die als Vernetzer wirken, z.B. Divinylbenzol, Triallylcyanurat.

- 15 Bevorzugt sind Polybutadienkautschuke, SBR-Kautschuke mit bis zu 30 Gew.-% einpolymerisiertem Styrol und Acrylatkautschuke, besonders solche, die eine Kern-Schalen-Struktur aufweisen, z.B. wie in DE-OS 3 006 804 beschrieben.

- 20 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisate kommen Latices mit mittleren Teilchendurchmessern d₅₀ von 0,05 bis 2,0 µm, vorzugsweise von 0,08 bis 1,0 µm und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,5 µm, in Betracht. Die Gelgehalte der eingesetzten Kautschuke können in weiten Grenzen variiert werden, vorzugsweise liegen sie zwischen 30 und 95 Gew.-% (Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S.307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart)).

- 25 Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen von Kautschuklatices mit

- a) mittleren Teilchendurchmessern d₅₀ ≤ 320 nm, vorzugsweise 260 bis 310 nm, und Gelgehalten ≤ 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% und

- b) mittleren Teilchendurchmessern $d_{50} \geq 370$ nm, vorzugsweise 380 bis 450 nm, und Gelgehalten ≥ 70 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 90 Gew.-%.

5 Dabei hat der Kautschuklatex (a) vorzugsweise eine Breite der Teilchengrößenverteilung von 30 bis 100 nm, besonders bevorzugt von 40 bis 80 nm, der Kautschuklatex (b) von 50 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 100 bis 400 nm (jeweils gemessen als d_{90} - d_{10} -Wert aus der integralen Teilchengrößenverteilung).

10 Die Mischungen enthalten die Kautschuklatices (a) und (b) vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 10:90, besonders bevorzugt 60:40 bis 30:70 (jeweils bezogen auf den jeweiligen Feststoffanteil der Latices).

Die mittleren Teilchendurchmesser werden mittels Ultrazentrifuge (vgl. W. Scholtan, H. Lange : Kolloid-Z. u Z. Polymere 250, S. 782-796 (1972) bestimmt.

15

Die angegebenen Werte für den Gelgehalt beziehen sich auf die Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben- Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

20 Die verwendeten Kautschuklatices können durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden, die erforderlichen Reaktionsbedingungen, Hilfsstoffe und Arbeitstechniken sind grundsätzlich bekannt.

25 Es ist auch möglich, nach bekannten Methoden zunächst ein feinteiliges Kautschukpolymerisat herzustellen und es anschließend in bekannter Weise zur Einstellung der erforderlichen Teilchengröße zu agglomerieren. Einschlägige Techniken sind beschrieben (vgl. EP-PS 0 029 613; EP-PS 0 007 810; DD-PS 144 415; DE-AS 12 33 131; DE-AS 12 58 076; DE-OS 21 01 650; US-PS 1 379 391).

30 Ebenfalls kann nach der sogenannten Saatpolymerisationstechnik gearbeitet werden, bei der zunächst z.B. ein feinteiliges Butadienpolymerisat hergestellt und dann durch

Weiterumsatz mit Butadien enthaltenden Monomeren zu größeren Teilchen weiterpolymerisiert wird.

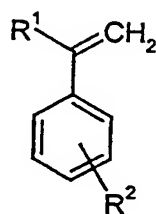
5 Als Emulgatoren können die üblichen anionischen Emulgatoren wie Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Aralkylsulfonate, Seifen gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren (z.B. Ölsäure, Stearinsäure) sowie alkalischer disproportionierter oder hydrierter Abietin- oder Tallölsäure verwendet werden, vorzugsweise werden Emulgatoren mit Carboxylgruppe (z.B. Salze von C₁₀-C₁₈-Fettsäuren, disproportionierte Abietinsäure) eingesetzt.

10

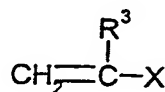
Prinzipiell kann man Kautschukpolymerisatlatices auch herstellen durch Emulgieren von fertigen Kautschukpolymerisaten in wäßrigen Medien (vgl. japanische Patentanmeldung 55 125 102).

15 Als Pfropfmonomere, die in Gegenwart der in Emulsionsform vorliegenden kautschukartigen Polymerisate polymerisiert werden, sind praktisch alle Verbindungen geeignet, die in Emulsion zu thermoplastischen Harzen polymerisiert werden können, z.B. Vinylaromaten der Formel (I) oder Verbindungen der Formel (II) bzw. deren Gemische,

20



(I)



(II)

in welchen

25

R^1 Wasserstoff oder Methyl,

R² Wasserstoff, Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in ortho-, meta- oder para-Stellung,

R³ Wasserstoff oder Methyl

5

und

X CN, R⁴OOC oder R⁵R⁶NOC darstellt,

10

worin

R⁴ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;

und

15

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

20

Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol und Vinyltoluol. Verbindungen der Formel (II) sind Acrylnitril und Methylmethacrylat. Weitere prinzipiell geeignete Monomere sind z.B. Vinylacetat und N-Phenylmaleinimid.

25

Bevorzugte Monomere sind Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, α -Methylstyrol und Acrylnitril, aus Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat sowie Kombinationen dieser Monomerengemische mit N-Phenylmaleinimid.

30

Bevorzugte erfindungsgemäße Pfropfpolymerisate A) sind solche, die durch Pfropfpolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 90:10 bis 50:50, vorzugsweise 80:20 bis 65:35 (wobei Styrol ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol oder Methylmethacrylat) in Gegenwart von solchen Mengen

Kautschuk, vorzugsweise Polybutadien, erhalten werden, daß Pfropfpolymerisate mit Kautschukgehalten von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 35 bis 70 Gew.-% resultieren.

- 5 Die erfindungsgemäße Herstellung der Pfropfpolymerisate A) erfolgt dabei so, daß zu Beginn der Pfropfreaktion dem Kautschuklatex bzw. dem Kautschuklatexgemisch mindestens eine Persulfatverbindung zugesetzt wird.

- 10 Geeignete Persulfatverbindungen sind beispielsweise und bevorzugt Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, besonders bevorzugte Persulfatverbindung ist Kaliumperoxodisulfat.

- 15 Die Persulfatverbindung wird in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-% (jeweils bezogen auf die vor bzw. ab dem Startpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt.

- 20 Nach der anschließenden weiteren Zudosierung der Pfropfmonomeren und nach Erreichen einer Zugabemenge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 7,5 bis 25 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) wird ein Redox-initiatorsystem zugesetzt.

- 25 Geeignete Redoxinitiatorsysteme bestehen in der Regel aus einem organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel, wobei im Reaktionsmedium vorzugsweise zusätzlich Schwermetallionen vorhanden sind.

- 30 Erfindungsgemäß geeignete organische Oxidationsmittel sind beispielsweise und bevorzugt Di-tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid oder Mischungen hieraus, besonders

bevorzugt sind Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid. H_2O_2 kann ebenfalls verwendet werden.

5 Erfindungsgemäß einsetzbare Reduktionsmittel sind vorzugsweise wasserlösliche Verbindungen mit reduzierender Wirkung, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Salze von Sulfinsäure, Salze der schwefligen Säure, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Rongalit C (Natriumformaldehydsulfoxylat), Mono- und Dihydroxyaceton, Zucker (z.B. Glucose oder Dextrose), Eisen(II)-salze wie z.B. Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-salze
10 wie z.B. Zinn(II)-chlorid, Titan(III)-salze wie Titan(III)-sulfat.

Besonders bevorzugte Reduktionsmittel sind Dextrose, Ascorbinsäure(salze) oder Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit C).

15 Die Menge an Redoxinitiator-Komponente verteilt sich auf Oxidations- und Reduktionsmittel wie folgt:

Die Einsatzmenge an Oxidationsmittel beträgt im allgemeinen 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 bis 1,2 Gew.-%. Die
20 Menge an Reduktionsmittel beträgt im allgemeinen 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%.

Üblicherweise werden sowohl die Persulfatverbindung als auch die Redoxinitiatorkomponenten in Form wäßriger Lösungen, wäßriger Emulsionen, wäßriger Suspensionen oder sonstiger wäßriger Dispersionen eingesetzt.
25

Danach werden die restlichen Monomeren zudosiert und zu Ende polymerisiert.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Pfropfkautschuken durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung einer Initiatorkombination aus einer Persulfatverbindung und einem Redoxsystem, wobei man
30

- i) die Pffropfmonomeren zum Kautschuklatex dosiert,
- 5 ii) zu Beginn der Pffropfpolymerisationsreaktion die Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-% (bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt und
- 10 iii) nach einem Monomerenzusatz von 1 bis 50 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) die Redoxinitiatorkomponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-% (bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt.

Die Reaktionstemperatur bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Pffropfkautschuke A) kann in weiten Grenzen variiert werden. Sie beträgt im allgemeinen 25°C bis 160°C, vorzugsweise 40°C bis 90°C; ganz besonders bevorzugt unterscheidet sich die Temperatur zu Beginn der Monomerendosierung von der Temperatur am Ende der Monomerendosierung um maximal 20°C, vorzugsweise maximal 10°C und besonders bevorzugt maximal 5°C.

20 Zusätzlich können bei der Pffropfpolymerisation Molekulargewichtsregler eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomermenge).

25 Geeignete Molekulargewichtsregler sind beispielsweise n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, dimeres α -Methylstyrol, Terpinolen sowie Mischungskombinationen aus diesen Verbindungen.

Als Emulgator bei der Pffropfpolymerisationsreaktion können die obengenannten Verbindungen eingesetzt werden.

Die Aufarbeitung des Pfropfkautschuklatex A) erfolgt durch bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder durch Zusatz von Salzen und/oder Säuren, Waschen der Fällprodukte und Trocknung des Pulvers.

- 5 Als Vinylharze B) werden vorzugsweise Copolymerisate des Styrols und Acrylnitrils im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50 eingesetzt, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat ersetzt sein kann; gegebenenfalls kann anteilmäßig bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf Vinylharz) eines weiteren Monomeren aus der Reihe Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureimid, N-
10 (Cyclo)-Alkylmaleinimid, N-(Alkyl)-Phenylmaleinimid mitverwendet werden.

Die gewichtsmittleren Molekulargewichte (\bar{M}_w) dieser Harze lassen sich in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise liegen sie zwischen ca. 40 000 und 200 000, besonders bevorzugt zwischen 50 000 und 150 000.

15

Einzelheiten zur Herstellung dieser Harze sind beispielsweise in der DE-AS 2 420 358 und der DE-AS 2 724 360 beschrieben. Durch Masse- bzw. Lösungspolymerisation sowie durch Suspensionspolymerisation hergestellte Harze haben sich besonders bewährt.

20

Der Anteil des elastisch-thermoplastischen Pfropfpolymerisats (A) an den erfindungsgemäßen Formmassen läßt sich in weiten Grenzen variieren; vorzugsweise beträgt er 1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%.

25

Den erfindungsgemäßen Formmassen können bei Herstellung, Aufarbeitung, Weiterverarbeitung und Endverformung die erforderlichen bzw. zweckmäßigen Additive zugesetzt werden, z.B. Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Peroxidzerstörer, Antistatika, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Füll- oder Verstärkerstoff (Glasfasern, Kohlefasern etc.) und Farbmittel.

30

Die Endverformung kann auf handelsüblichen Verarbeitungsaggregaten vorgenommen werden und umfaßt z.B. Spritzgußverarbeitung, Plattenextrusion mit gegebenenfalls anschließender Warmverformung, Kaltverformung, Extrusion von Rohren und Profilen oder Kalanderverarbeitung.

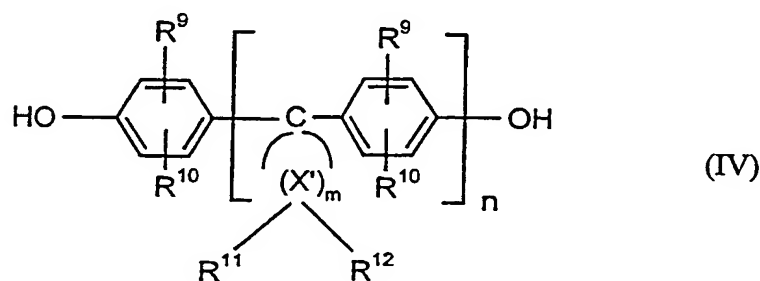
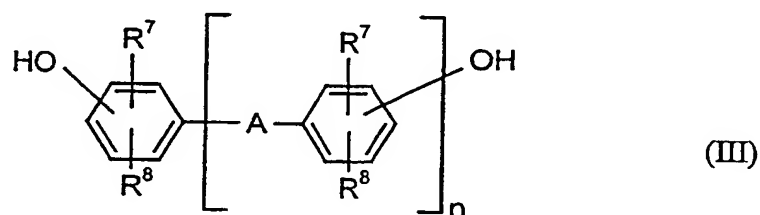
5

Die erfindungsgemäßen Formmassen vom ABS-Typ können mit anderen Polymeren (Komponente C) vermischt werden. Geeignete Blendpartner sind beispielsweise ausgewählt aus mindestens einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate und Polyamide.

10

Geeignete thermoplastische Polycarbonate und Polyestercarbonate sind bekannt (vgl. z.B. DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396, DE-OS 3 077 934), z.B. herstellbar durch Umsetzung von Diphenolen der Formeln (III) und/oder (IV)

15



20

worin

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -CO- ist,

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Halogen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom stehen,

5 R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen bevorzugt Chlor oder Brom, C₁-C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, oder C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-alkyl, insbesondere Benzyl, bedeuten,

10 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 ist,

n 0 oder 1 ist,

15 R¹¹ und R¹² für jedes X individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten und

X' Kohlenstoff bedeutet,

20 mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, durch Phasengrenzflächen-Polykondensation oder mit Phosgen durch Polykondensation in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren), wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

25

Geeignete Diphenole der Formeln (III) und (IV) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dichlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hy-

30

droxyphenyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4,-trimethylcyclopentan.

5 Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, bevorzugtes Phenol der Formel (IV) ist 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Es können auch Mischungen von Diphenolen eingesetzt werden.

10 Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-tert.-Butylphenol, langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)phenol gemäß DE-OS 2 842 005, Monoalkylphenole, Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-OS 3 506 472, wie p-Nonylphenol, 2,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die erforderliche Menge an Kettenabbrechern ist im allgemeinen 0,5 bis
15 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der Diphenole (I) und (II).

Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate können linear oder verzweigt sein; verzweigte Produkte werden vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis
20 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei - oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen, erhalten.

Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate können aromatisch gebundenes Halogen, vorzugsweise Brom und/oder Chlor, enthalten; vorzugsweise sind sie
25 halogenfrei.

Sie haben mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w , Gewichtsmittel) bestimmt z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise
30 von 20 000 bis 80 000.

Geeignete thermoplastische Polyester sind vorzugsweise Polyalkylenterephthalate, d.h., Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Diolen und Mischungen solcher Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973).

In bevorzugten Polyalkylenterephthalaten sind 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Dicarbonsäurereste, Terephthalsäurereste und 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Diolreste, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten 0 bis 20 Mol-% Reste anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexandi-methanol-1,4, 3-Methylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2,-Bis-4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basier Carbonsäuren, wie sie in der DE-OS 1 900 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylol-ethan und -propan und Pentaerythrit. Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

5 Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

10 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der oben genannten Alkoholkomponenten hergestellt sind: besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykolbutandiol-1,4)-terephthalate.

15 Die vorzugsweise geeigneten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,2 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

20 Geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein.

25 Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylen-diamin und/oder Hexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

30 Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7-12 C-Atomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylendi-
5 amin, Hexamethyldiamin, Decamethyldiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, m- und/oder p-Xylylen-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl,3,5,5,-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie
10 Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie ϵ -Aminocapronsäure, ω -Aminoundecansäure oder ω -Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden.

Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus
20 Isophthalsäure, Hexamethyldiamin und weiteren Diaminen wie 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und ϵ -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthal-
25 säure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin.

Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der stellungsisomeren Diaminodicyclohexylmethane eingesetzt werden, die sich zusammen-
30 mensetzen aus

70 bis 99 Mol-% des 4,4'-Diamino-Isomeren

1 bis 30 Mol-% des 2,4'-Diamino-Isomeren

0 bis 2 Mol-% des 2,2'-Diamino-Isomeren und

- 5 gegebenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

- 10 Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

- 15 Falls zusätzlich mindestens ein Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate und Polyamide verwendet wird, beträgt dessen Menge bis zu 500 Gew.-Teile, vorzugsweise bis zu 400 Gew.-Teile und besonders bevorzugt bis zu 300 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B).

In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Teile immer Gewichtsteile und die angegebenen % immer Gew.-%, wenn nicht anders angegeben.

Beispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

5 58,5 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines Polybutadienlatexgemisches (50 % mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 423 nm und einem Gelgehalt von 82 Gew.-% und 50 % mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 288 nm und einem Gelgehalt von 56 Gew.-%, beide hergestellt durch radikalische Polymerisation) werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht,
10 wonach auf 75°C erwärmt wird. Danach werden 0,1 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) zugegeben und bei 75°C innerhalb 30 Minuten 6,225 Gew.-Teile eines Monomergemisches aus 73 Gew.-% Styrol und 27 Gew.-% Acrylnitril gleichmäßig zudosiert. Danach werden innerhalb von 210 Minuten parallel 0,26 Gew.-Teile tert.-Butylhydroperoxid, 0,22 Gew.-Teile Natriumascorbat und
15 35,275 Gew.-Teile eines Monomergemisches (Styrol/Acrylnitril = 73:27) zudosiert, wobei die Temperatur bei 75°C gehalten wird. Parallel zu den Monomeren werden 1,72 Gew.-Teile (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über 4 h zudosiert.

20

Nach einer einstündigen Nachreaktionszeit bei 85°C wird der Latex auf 23°C abgekühlt; anschließend werden die Restmonomere gaschromatographisch nach der head space-Analysetechnik ermittelt (siehe z.B. B. Kolb in "Gaschromatographie in Bildern", Wiley-VCH, Weinheim, 1999, und dort zitierte Literatur):

25

| | |
|--------------|----------|
| Styrol: | 3980 ppm |
| Acrylnitril: | 460 ppm |

30

Danach wird der Pfropflatex nach Zugabe von ca. 1 Gew.-Teil eines phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende Pulver bei 70°C getrocknet.

Beispiel 2 (Vergleich)

5 Beispiel 1 wird wiederholt, wobei nach dem Erwärmen des Polybutadienlatexgemisches auf 75°C 0,039 Gew.-Teile t-Butylhydroperoxid und 0,033 Gew.-Teile Natriumascorbat zugegeben werden und dann innerhalb von 4 h parallel 41,5 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 73 Gew.-% Styrol und 27 Gew.-% Acrylnitril, 0,221 Gew.-Teile t-Butylhydroperoxid und 0,187 Gew.-Teile Natriumascorbat gleichmäßig zudosiert werden.

10

Zudosierung von Emulgator und weitere Behandlung erfolgt analog Beispiel 1.

Restmonomere:

15 Styrol: 5750 ppm
 Acrylnitril: 620 ppm

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

20 Beispiel 1 wird wiederholt, wobei vor der Zugabe des Kaliumperoxodisulfats 6,225 Gew.-Teile des Styrol/Acrylnitril = 73:27-Monomerengemisches zum Polybutadienlatexgemisch gegeben werden und die restliche Menge des Monomerengemisches (35,275 Gew.-Teile) innerhalb von 4 h zudosiert wird.

25 Zugabe von Redoxinitiator, Zudosierung von Emulgator und weitere Behandlung erfolgt analog Beispiel 1.

Restmonomere:

30 Styrol: 3290 ppm
 Acrylnitril: 290 ppm

Beispiel 4 (Vergleich)

Beispiel 3 wird wiederholt, wobei zu der Mischung aus Polybutadienlatexgemisch
5 und 6,225 Gew.-Teilen Monomergemisch kein Kaliumpersulfat zugesetzt wird und
die in Beispiel 2 beschriebenen Redoxinitiator-Komponenten wie in Beispiel 2
beschrieben zugegeben werden.

10 Zudosierung von Emulgator und weitere Behandlung erfolgt analog Beispiel 1.

Restmonomere:

Styrol: 6660 ppm

Acrylnitril: 970 ppm

15

Herstellung und Prüfung der Formmassen

23,8 Gew.-Teile der in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen Pfropfpolymerisate
werden mit 32,7 Gew.-Teilen eines Styrol/Acrylnitril = 72:28-Copolymerharzes (\bar{M}_w
20 $\approx 85\,000$), 42,6 Gew.-Teilen eines linearen aromatischen Polycarbonats aus 2,2-Bis-
(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) mit einer relativen Viskosität von 1,26
(gemessen in CH_2Cl_2 bei 25°C in Form einer 0,5 gew.-%igen Lösung), entsprechend
einem \bar{M}_w von ca. 25 000 und 0,75 Gew.-Teile Pentaerythrittrastearat in einem
Innenknetter vermischt und anschließend bei 260°C zu Prüfkörpern verarbeitet.

25

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 1801 A an
Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm bei Raumtemperatur und bei -40°C .

Die Reißdehnung DR wird im Rahmen der Bestimmung des Zug-E-Moduls nach
30 Methode ISO 527 an F 3 Schulterstäben bestimmt.

Die Schmelzefließfähigkeit MVR wird nach Methode DIN 53 753 bei 260°C (5 kg Belastung) ermittelt.

Der Oberflächenglanz wurde visuell wie folgt beurteilt:

5

+ einheitlich glänzende Oberfläche

o reduzierter Oberflächenglanz

10

- uneinheitliche Oberfläche mit glänzenden und matten Bereichen.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, weisen die erfindungsgemäßen Formmassen verbesserte Fließfähigkeiten und bessere Glanzeigenschaften auf.

15

Tabelle 1

Zusammensetzungen und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

| Beispiel | Eingesetztes Pfropf- polymerisat aus Beispiel | RT a_k (kJ/m ²) | -40°C a_k (kJ/m ²) | DR (%) | MVR (cm ³ /10 min) | Oberflächen- glanz |
|------------|---|-------------------------------------|--|-----------|----------------------------------|-----------------------|
| 5 | 1 | >70 | >50 | 77 | 15,6 | + |
| 6 (Vergl.) | 2 (Vergl.) | >70 | >50 | 78 | 8,0 | o |
| 7 | 3 | >70 | >50 | 128 | 18,9 | + |
| 8 (Vergl.) | 4 (Vergl.) | >70 | >50 | 128 | 7,9 | - |

20

Patentansprüche

1.) Formmasse enthaltend

5 A) mindestens ein durch radikalische Emulsionspolymerisation von harz-
bildenden Vinylmonomeren in Gegenwart von in Latexform vorlie-
gendem Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur $\leq 0^{\circ}\text{C}$ unter
Verwendung einer Initiatorkombination aus einer Persulfatverbindung
10 und einem Redoxinitiatorsystem erhaltenes elastisch-thermoplasti-
sches Pfropfpolymerisat und

B) mindestens ein Copolymerisat aufgebaut aus Styrol und Acrylnitril
und gegebenenfalls weiteren Comonomeren und gegebenenfalls

15 C) mindestens ein Harz ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate,
Polyestercarbonate, Polyester und Polyamide,

dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Pfropfpolymerisats
A) derart erfolgt, daß zu Beginn der Pfropfpolymerisationsreaktion die
20 Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-% (bezogen auf
die bis zum Zeitpunkt der Redoxinitiatorzugabe zudosierten Monome-
ren) zugesetzt wird, nach einem Monomerenzusatz von 1 bis 50 Gew.-
% (bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) die Redoxinitiatorkompo-
nenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-% (bezogen auf die ab dem
25 Zeitpunkt der Redoxinitiatorzugabe zudosierten Monomeren) zuge-
setzt werden.

2. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kompo-
nente A) in Mengen von 1 bis 80 Gew.-% enthalten ist.

30

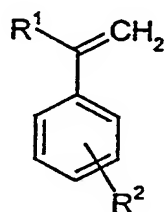
Le A 33 807

3. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kautschuk ein Gemisch aus mindestens zwei Kautschuklatexes mit

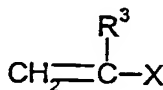
- 5 a) einem mittleren Teilchendurchmesser $d_{50} \leq 320$ nm und einem Gelgehalt ≤ 70 Gew.-% und
- b) einem mittleren Teilchendurchmesser $d_{50} \geq 370$ nm und einem Gelgehalt ≥ 70 Gew.-% eingesetzt wird.

- 10 4. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elastisch-thermoplastische Pfropfpolymerisat A) einen Kautschukgehalt von 20 bis 80 Gew.-% hat.

- 15 5. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die harzbildenden Monomere in Komponente A) Verbindungen der Formel (I) oder (II) oder Gemische hieraus sind:



(I)



(II)

20

in welchen

R^1 Wasserstoff oder Methyl,

25 R^2 Wasserstoff, Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in ortho-, meta- oder para-Stellung,

R^3 Wasserstoff oder Methyl

h. A 33 807

und

X CN, R⁴OOC oder R⁵R⁶NOC darstellt,

5

worin

R⁴ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;

10

und

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

15

6. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Redox-initiatorsystem zur Herstellung des Ppropfpolymerisats A) ausgewählt wird aus Di-tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid und H₂O₂ oder Gemische hieraus als oxidierende Komponente und mindestens einer wasserlöslichen Verbindung mit reduzierender Wirkung als reduzierende Komponente.

20

7. Formmasse gemäß Anspruch 6, wobei das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid oder Mischungen hieraus.

25

8. Formmasse gemäß Anspruch 6, wobei das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus Salzen von Sulfinsäure, Salzen der schwefligen Säure, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Rongalit C (Natriumformaldehydsulfoxylat), Mono- und Dihydroxyaceton, Zucker, Eisen(II)-salze, Zinn(II)-salze, Titan(III)-salze.

30

Le A 33 907

9. Formmasse gemäß Anspruch 8, wobei das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus Dextrose, Ascorbinsäure bzw. dessen Salze, Natriumformaldehydsulfoxylat oder Mischungen hieraus.
- 5 10. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Persulfatverbindung zur Herstellung des Pfropfpolymerisats A) Kaliumperoxodisulfat verwendet wird.
- 10 11. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat B) aufgebaut ist aus Monomeren ausgewählt aus Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinimid oder Mischungen daraus.
- 15 12. Formmasse nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich mindestens ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyester und Polyamide.
- 20 13. Verfahren zur Herstellung von kautschukhaltigen Pfropfpolymerisaten durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung einer Initiatorkombination aus einer Persulfatverbindung und einem Redoxinitiatorsystem, dadurch gekennzeichnet, daß man
- i) die Pfropfmonomeren zum Kautschuklatex dosiert,
- 25 ii) zu Beginn der Pfropfpolymerisationsreaktion die Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-% (bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt
- 30 iii) nach einem Monomerenzusatz von 1 bis 50 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) die Redoxinitiatorkomponenten in Mengen

Le A 33 807

von 0,1 bis 2,5 Gew.-% (bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von kautschukhaltigen
5 Pfropfpolymerisaten gemäß Anspruch 1.
15. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 14 zur Herstellung von Formteilen.
- 10 16. Formteile, erhältlich aus Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 14.

Le A 33 907



C

C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 00/08123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L55/02 C08F4/40 C08F279/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 051 336 A (STAMICARBON) 12 May 1982 (1982-05-12) page 4, line 28 -page 5, line 13 | 1,2,4-16 |
| A | US 5 700 852 A (IWANAGA SHIN-ICHIRO ET AL) 23 December 1997 (1997-12-23) column 6, line 43 - line 50 | 1-16 |
| A | US 3 542 905 A (NISHIOKA AKINORI ET AL) 24 November 1970 (1970-11-24) claims | 1-16 |
| A | GB 1 255 797 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO, LTD.) 1 December 1971 (1971-12-01) claims | 1-16 |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 2001

Date of mailing of the international search report

23/01/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08123

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A,P | WO 00 04067 A (BAYER AG ;EICHENAUER HERBERT (DE)) 27 January 2000 (2000-01-27) the whole document | 1-16 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08123

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0051336 | A | 12-05-1982 | NL 8005972 A | 17-05-1982 |
| | | | AT 12654 T | 15-04-1985 |
| | | | DE 3169871 D | 15-05-1985 |
| | | | DK 471881 A | 01-05-1982 |
| | | | ES 506710 D | 16-01-1983 |
| | | | ES 8302751 A | 16-04-1983 |
| | | | FI 813420 A | 01-05-1982 |
| | | | JP 2014940 B | 10-04-1990 |
| | | | JP 57102942 A | 26-06-1982 |
| | | | NO 813684 A,B, | 03-05-1982 |
| US 5700852 | A | 23-12-1997 | DE 19512999 A | 12-10-1995 |
| | | | FR 2718471 A | 13-10-1995 |
| | | | JP 7324112 A | 12-12-1995 |
| | | | JP 7324113 A | 12-12-1995 |
| US 3542905 | A | 24-11-1970 | CS 157643 B | 16-09-1974 |
| | | | DE 1795101 A | 20-01-1972 |
| | | | FR 1584131 A | 12-12-1969 |
| | | | GB 1233428 A | 26-05-1971 |
| | | | NL 6811397 A,B | 13-02-1969 |
| | | | YU 190068 A,B | 31-12-1973 |
| GB 1255797 | A | 01-12-1971 | CS 157644 B | 16-09-1974 |
| | | | DE 1813720 A | 07-08-1969 |
| | | | FR 1600533 A | 27-07-1970 |
| | | | NL 6817696 A | 16-06-1969 |
| | | | YU 293468 A,B | 30-06-1974 |
| WO 0004067 | A | 27-01-2000 | DE 19831735 A | 20-01-2000 |
| | | | AU 4906899 A | 07-02-2000 |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L55/02 C08F4/40 C08F279/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 051 336 A (STAMICARBON) 12. Mai 1982 (1982-05-12) Seite 4, Zeile 28 -Seite 5, Zeile 13 | 1,2,4-16 |
| A | US 5 700 852 A (IWANAGA SHIN-ICHIRO ET AL) 23. Dezember 1997 (1997-12-23) Spalte 6, Zeile 43 - Zeile 50 | 1-16 |
| A | US 3 542 905 A (NISHIOKA AKINORI ET AL) 24. November 1970 (1970-11-24) Ansprüche | 1-16 |
| A | GB 1 255 797 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO, LTD.) 1. Dezember 1971 (1971-12-01) Ansprüche | 1-16 |
| | -/- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A, P | WO 00 04067 A (BAYER AG ; EICHENAUER HERBERT (DE)) 27. Januar 2000 (2000-01-27) das ganze Dokument ----- | 1-16 |

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08123

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0051336 A | 12-05-1982 | NL 8005972 A | 17-05-1982 |
| | | AT 12654 T | 15-04-1985 |
| | | DE 3169871 D | 15-05-1985 |
| | | DK 471881 A | 01-05-1982 |
| | | ES 506710 D | 16-01-1983 |
| | | ES 8302751 A | 16-04-1983 |
| | | FI 813420 A | 01-05-1982 |
| | | JP 2014940 B | 10-04-1990 |
| | | JP 57102942 A | 26-06-1982 |
| | | NO 813684 A,B, | 03-05-1982 |
| US 5700852 A | 23-12-1997 | DE 19512999 A | 12-10-1995 |
| | | FR 2718471 A | 13-10-1995 |
| | | JP 7324112 A | 12-12-1995 |
| | | JP 7324113 A | 12-12-1995 |
| US 3542905 A | 24-11-1970 | CS 157643 B | 16-09-1974 |
| | | DE 1795101 A | 20-01-1972 |
| | | FR 1584131 A | 12-12-1969 |
| | | GB 1233428 A | 26-05-1971 |
| | | NL 6811397 A,B | 13-02-1969 |
| GB 1255797 A | 01-12-1971 | YU 190068 A,B | 31-12-1973 |
| | | CS 157644 B | 16-09-1974 |
| | | DE 1813720 A | 07-08-1969 |
| | | FR 1600533 A | 27-07-1970 |
| | | NL 6817696 A | 16-06-1969 |
| WO 0004067 A | 27-01-2000 | YU 293468 A,B | 30-06-1974 |
| | | DE 19831735 A | 20-01-2000 |
| | | AU 4906899 A | 07-02-2000 |

